

25.12.03

日本国特許庁 JPO3/16755
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月13日

出願番号 Application Number: 特願2003-067840

[ST. 10/C]: [JP2003-067840]

出願人 Applicant(s): 帝人株式会社

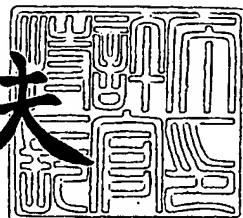


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P36735
【提出日】 平成15年 3月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D02G 1/18
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内

【氏名】 逢坂 浩幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

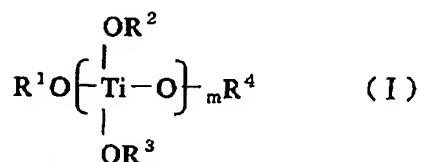
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル異収縮混織糸

【特許請求の範囲】

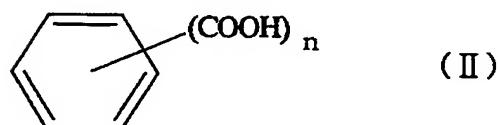
【請求項 1】 鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混織糸であって、該芯糸と該鞘糸が、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルからなり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式(III)で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式(1)及び(2)を同時に満足することを特徴とするポリエステル異収縮混織糸。

【化1】



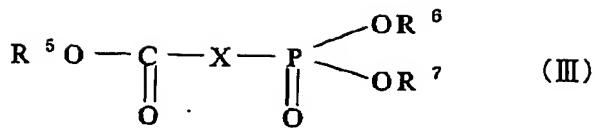
(上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、mは1～4の整数を示し、かつmが2、3又は4の場合、2個、3個又は4個のR²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもどちらでもよい。)

【化2】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【化3】



(上記式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH₂-又は-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す)。)

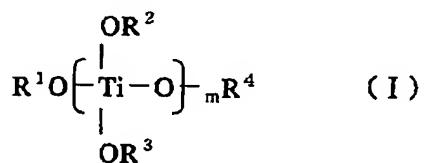
【数1】

$$\frac{1}{10} \leq \frac{P}{T_i} \leq 15 \quad (1)$$

(ここで、T はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比 (単位:ミリモル%) を表し、P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比 (単位:ミリモル%) を表す。)

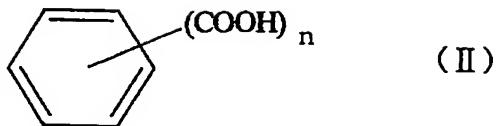
【請求項2】 芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物成分を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルであり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(II)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分である請求項1記載のポリエステル異収縮混纖糸。

【化4】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なっていてもどちらでもよい。)

【化5】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【請求項3】 芯糸が、イソフタル酸が共重合されたポリエステルからなる請求項1又は2に記載のポリエステル異収縮混織糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ウールライク織物に適し、布帛欠点が少なく、濃染効果を呈するポリエステル異収縮混織糸に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエステルフィラメントの仮撚捲回複合糸などによりウールライクな風合いを出そうとする試みがなされてきたが（例えば、特許文献1や特許文献2など）、こうした複合糸からなる織物は嵩性がまだ不十分であるといった問題がある。

【0003】

かかる問題に対して、例えば、特許文献3で提案されるように、芯糸と鞘糸との間で収縮率差をつけることにより、好ましい嵩性を付与することは可能であった。しかしながら、通常のポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの溶融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、溶融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こる。このような異常吐出現象が起こると、紡糸

運転に支障をきたすのみならず、冷却・固化の過程で繊維構造斑が発生し、得られたポリエステル糸は品質斑（毛羽など）を内在したものとなる。

【0004】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、最も広く使用されているアンチモン系触媒に由来するものであり、通常のポリエステル中には必然的に存在している。

【0005】

一方、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも考えられるが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような口金異物の付着・堆積は減少するものの、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となるという問題がある。

【0006】

【特許文献1】

特公昭61-19733号公報

【特許文献2】

特公昭60-22096号公報

【特許文献3】

特開平5-209366号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、毛羽が少なく、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛が得られるポリエステル異収縮混繊糸を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

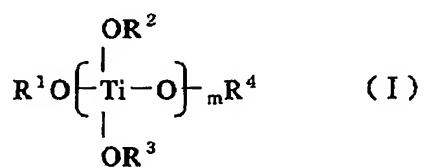
本発明者らは、上記目的を達成するため検討したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化することによって、安定した製糸が可能であり、毛羽が少なく、優れた染色性を呈する異収縮混織糸が得られることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混織糸であって、該芯糸と該鞘糸が、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルからなり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(II)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式(III)で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式(1)及び(2)を同時に満足することを特徴とするポリエステル異収縮混織糸である。

【0010】

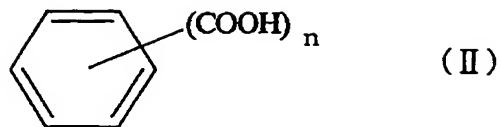
【化6】



(上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、mは1～4の整数を示し、かつmが2、3又は4の場合、2個、3個又は4個のR²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもどちらでもよい。)

【0011】

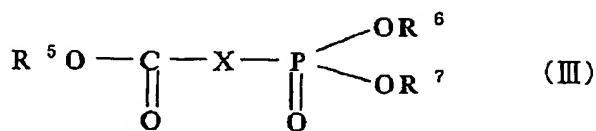
【化7】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【0012】

【化8】



(上記式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH₂-又は-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す。)。)

【0013】

【数2】

$$\begin{array}{rcl} 1 & \leqq & P/T_1 \leqq 15 \\ 10 & \leqq & T_1 + P \leqq 100 \end{array} \quad (1) \quad (2)$$

(ここで、T₁はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル繊維は、鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混繊糸である。上記の鞘糸と鞘糸の組合せとしたとき、これらの糸からなる異収縮混繊糸を布帛とした後、通常行われるリラックス熱処理などを施して、該布帛に優れた嵩性を発現させるこ

とができる。

【0015】

上記鞘糸の沸水収縮率が5%よりも高いと、芯糸と鞘糸の沸水収縮率差がいくら大きくても、布帛にした後の熱処理で鞘糸が収縮し過ぎ、望む嵩性が得られない。該鞘糸としては、好ましくは自己伸長性糸が好適である。

【0016】

一方、芯糸の沸水収縮率が8%未満では、鞘糸との糸足差が小さくなり、高い嵩性が得られない。しかし、沸水収縮率があまりに高すぎると織物にした時点で伸長回復が悪く歪み（笑い）が発生するので、その上限は25%とするのが適当である。芯糸の沸水収縮率の好ましい範囲は12～20%である。

【0017】

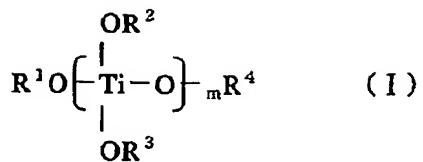
本発明においては、上記の芯糸と鞘糸が、いずれも、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルからなり、該チタン化合物成分が下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が後述する一般式（III）で表される化合物であることが肝要である。これによつて、毛羽が少なく、濃染性に優れた異収縮混織糸とすることができます。

【0018】

この本発明で用いられる、重縮合反応に触媒として用いられるチタン化合物成分は、最終製品の触媒に起因する異物を低減する観点から、ポリマー中に可溶なチタン化合物であることが必要であり、該チタン化合物成分としては、下記一般式（I）で表される化合物、若しくは一般式（II）で表される化合物と下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物である必要がある。

【0019】

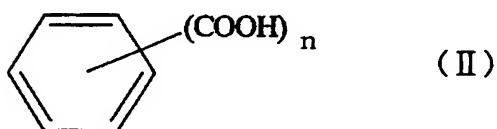
【化9】



(上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、mは1～4の整数を示し、かつmが2、3又は4の場合、2個、3個又は4個のR²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもどちらでもよい。)

【0020】

【化10】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【0021】

ここで、一般式(I)で表されるチタンアルコキシドとしては、具体的にはテライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

【0022】

また、本発明の該チタンアルコキシドと反応させる一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ましく用いられる。

【0023】

上記チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させの場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部または全部を溶解し、この混合液にチタンアルコキシドを滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間加熱すること

によって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で十分である。なお、芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶解させる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から所望に応じていずれを用いることができる。

[0 0 2 4]

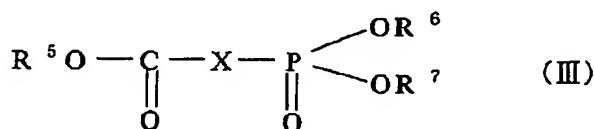
ここで、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、 $2/1 \sim 2/5$ の範囲内とすることが好ましい。

[0025]

本発明で用いられる重縮合用の触媒系は、上記のチタン化合物成分と、下記一般式 (III) により表されるリン化合物とを含むものであり、両者の未反応混合物から実質的になるものである。

[0026]

〔化 1 1〕



(上記式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なつて炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH₂-又は-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す。)。)

[0027]

上記一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブロトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブロトキシフェニルメタンホスホン酸等のホ

スホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

【0028】

上記のホスホネート化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中における、チタン化合物の触媒活性持続時間が長く、結果として該チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができる。また、一般式 (III) のリン化合物を含む触媒系に多量に安定剤を添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を低下させることなく、その色調、つまり濃染性を不良化することが無い。

【0029】

本発明では、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒が、下記数式(1)及び(2)を同時に満足するものである必要がある。

【0030】

【数3】

$$\begin{array}{l} 1 \leq P/T_i \leq 15 \\ 10 \leq T_i + P \leq 100 \end{array} \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$$

(ここで、 T_i はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、 P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【0031】

ここで、(P/T_i)は1以上15以下であるが、2以上15以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。この(P/T_i)が1未満の場合、ポリエステルの色相が黄味を帯びたものであり、好ましくない。また、(P/T_i)が15を越えるとポリエステルの重縮合反応性が大幅に低下し、目的とするポリエステルを得ることが困難となる。この(P/T_i)の適正範囲は通常の金属触媒系よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のような従来にない効果を得ることができる。

【0032】

一方、($T_i + P$)は10以上100以下であるが、20以上70以下である

ことがより好ましい。 $(T_i + P)$ が 10 に満たない場合は、製糸プロセスにおける生産性が大きく低下し、満足な性能が得られなくなる。また、 $(T_i + P)$ が 100 を越える場合には、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し好ましくない。

【0033】

上記式中、 T_i の量としては 2 ~ 15 ミリモル% 程度が適当である。本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであるが、本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなるジエステルであることが好ましい。

【0034】

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸を基準として 70 モル% 以上を占めていることが好ましく、さらには該テレフタル酸は、全芳香族ジカルボン酸を基準として 80 モル% 以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシタンジカルボン酸等を挙げることができる。

【0035】

もう一方の脂肪族グリコールとしては、アルキレングリコールであることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

【0036】

本発明ではポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。ここでポリエステルが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするポリエステルであることも好

ましい。ここで「主たる」とは該エチレンテレフタレート繰り返し単位がポリエステル中の全繰り返し単位を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

【0037】

また本発明で用いるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる主たる繰り返し単位以外に、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

【0038】

共重合する成分としては、酸成分として、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合するジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0039】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として共重合させ使用することができる。

これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0040】

本発明においては、上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルが用いられるが、この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により得ることもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得ることもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる

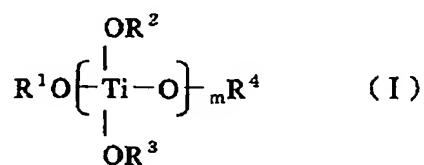
方法に比較し、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

【0041】

さらに、チタン化合物の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの触媒として兼用させることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。ポリエチレンテレフタートの例で、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド、及び下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分の存在下に行い、このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に下記一般式（III）により表されるリン化合物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

【0042】

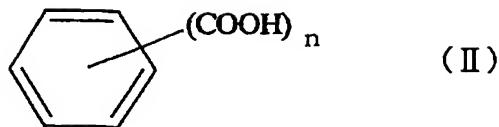
【化12】



（上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、mは1～4の整数を示し、かつmが2、3又は4の場合、2個、3個又は4個のR²及びR³は、それぞれ同一であっても異なっていてもどちらでもよい。）

【0043】

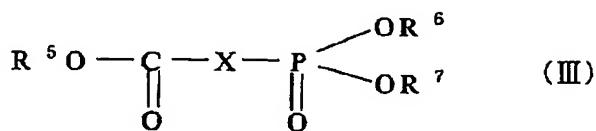
【化13】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【0044】

【化14】



(上記式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH₂-又は-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す)。)

【0045】

なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPaの加圧下に実施すると、チタン化合物成分の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160～260℃が好ましい。

【0046】

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられるが、その場合にはポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、前記ポリアルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたP E Tボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の

製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源とする再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0047】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを解重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法のいずれを用いてもよい。テレフタル酸に含まれる不純物については、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1 ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～500 ppmの範囲にあることが好ましい。回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルを製造することができる。

本発明では、ポリエステルが上記のような再生ポリエステルであることがより好ましい。

【0048】

本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

【0049】

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤は好ましく添加され、酸化チタンとしては、平均粒径が0.01～2 μmの酸化チタンを、最終的に得られるポリエステル組成物中に0.01～10重量%含有させるように添加すること

が好ましい。

【0050】

また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましいが、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は1重量%以下であることが好ましい。1重量%を越えると製糸時のスカムの原因となり得る他、1重量%を越えて添加しても溶融安定性向上の効果が飽和してしまう為好ましくない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は0.005～0.5重量%の範囲が更に好ましい。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いることも好ましく実施される。

【0051】

該酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化反応終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加する方法が挙げられる。

【0052】

本発明の異収縮混纖糸は、例えば以下の方法により製造することができる。

本発明の鞘糸、すなわち、ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、例えば引取速度2200～4500m/分で得られた、ポリエステル半延伸糸をオーバーフィード量0.5～5.0%、非接触型ヒーター温度160～210℃、0.01～0.30秒間セットして得ることができる。

【0053】

一方、芯糸を構成するポリエステルとしては、イソフタル酸を共重合（好ましくは酸成分基準として5～30モル%共重合）したポリエチレンテレフタレートが好ましく採用される。かかるポリエステルを用いた場合、芯糸は、例えば、紡糸速度を1000～1500m/分として一旦巻き取ったポリエステル未延伸糸を、延伸倍率2.5～3.5倍、セット温度150～180℃で延伸、熱セットすることにより得ることができる。この際、芯糸の伸度を25～50%の範囲とするのが好ましい。この場合、延伸工程については、一旦紡糸した糸を巻き取りことなく連続的に延伸処理をおこなっても差し支えない。

【0054】

本発明のポリエステル混纖糸は、上述した鞘糸と芯糸とを交絡して得ることがある。この交絡方法は特に制約されないが、空気交絡処理が好ましく採用される。この場合、両者の使用割合は鞘糸：芯糸=25：75～75：25（重量）が好ましい。空気交絡方法としては、インターレース、タスラン加工の何れであってもよい。得られた交絡糸には、必要に応じて撚糸、あるいはサイジングー熱セットなどの後処理を施してもよい。

【0055】

以上に説明したポリエステル混纖糸を、例えば、経および／または緯糸に用いて製織し、リラックス熱処理を施すことにより、嵩性に優れた織物とすることができる。該織物には、上記リラックス熱処理を施してから、あるいはこれと同時にアルカリ減量を行ってもよい。この場合のアルカリ減量率は、目的とする嵩性などに応じて、5～30重量%の範囲から適宜選択することができる。

【0056】

【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

【0057】

（1）固有粘度

ポリエステルポリマーの固有粘度は、35℃オルソクロロフェノール溶液にて、常法に従って35℃において測定した粘度の値から求めた。

【0058】

（2）ポリエステル中のチタン、リン含有量

サンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、定量分析した。

【0059】

（3）ジエチレン glycole (DEG) 量

抱水ヒドラジンを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用い、常法に従って測定した。

【0060】

(4) 嵩性

嵩性をウール梳毛 (S t) と各水準を測定し、夫々 1 ~ 5 級に等級化した。

【0061】

(5) 布帛毛羽

毛羽の少なさを評価し、最も毛羽の少ないものを 5 級とし、夫々 1 ~ 5 級に等級化した。

【0062】

(6) 濃染性

全て黒色分散染料で同一条件にて染色し、目視にて判定し深みのある濃色のものを 5 級とし、夫々 1 ~ 5 級に等級化した。

【0063】

[実施例 1]

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、テトラン-1-ブチルチタネート (TBT) 0.009 部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140°C から 240°C に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート (TEPA) 0.035 部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0064】

その後、反応生成物を重合容器に移し、290°C まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.630、ジエチレングリコール量が 1.5% であるポリエステルを得、これを常法に従いペレット化した。

【0065】

このペレットを原料とし、紡糸速度 3200 m/分で紡糸して得られた 90 d tex / 24 フィラメント (単纖維強度 3.8 d tex) のポリエステル半延伸糸を、オーバーフィード量 1.5%、セット温度 185°C (プレートヒーター)、熱処理時間 0.05 秒間で処理し、沸水収縮率 0% とした糸を鞘糸とした。

【0066】

一方、上記重縮合は同様に行った後、さらにイソフタル酸を 10.0% 共重合

したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸83d_e/15フィラメント（単纖維纖度6d_{tex}）を芯糸とした。

【0067】

そして、芯糸のオーバーフィード量3%、鞘糸のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784kPa、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯一鞘構造の空気交絡混織糸を得た。

【0068】

得られた空気交絡混織糸を1200T/M [15300/ (d_{tex}/1.1)^{1/2}; d_{tex}=181] に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーニュラーリラクサーによりトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表1に示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

【0069】

〔実施例2〕

実施例1において、チタン化合物として、下記方法にて合成したトリメリット酸チタン（TMT）0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行った。得られた染色布の評価結果を表1に示す。

トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするチタン化合物を得た。

【0070】

[比較例1]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウムー水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0071】

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステル（固有粘度0.630）を得、これを常法に従いペレット化した。さらに、このポリエステルにイソフタル酸を10%共重合したポリエステル（固有粘度0.640）を得、これを常法に従いペレット化した。これらのペレットに用いて、実施例1と同様の操作を行なった。得られた染色布の評価結果を表1に示す。

【0072】

[比較例2]

実施例1において、芯糸の沸水収縮率を5%としたこと以外は同様の操作を行った。得られた染色布の評価結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
T i 化合物	種類	TBT	TMT	—	TBT
	含有量(mmol%)	5	5	—	5
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	—	TEPA
	含有量(mmol%)	30	30	—	30
Sb 化合物	種類	—	—	Sb ₂ O ₃	—
	含有量(mmol%)	—	—	31	—
P/Ti		6	6	—	6
P+Ti(mmol%)		35	35	—	35
嵩性		4-5	4-5	4-5	2-3
毛羽		5	5	3-4	5
濃染性		4-5	4-5	4	4-5

【0074】

【発明の効果】

本発明のポリエステル異収縮混纖糸からは、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛を得ることができる。また、該布帛は、上記濃染効果に加えて、毛羽がほとんどなく極めて高品位なものであるため、より高級な衣料用途などに展開可能なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 毛羽が少なく、高い嵩性を有し、優れた濃染性を呈するウールライクな風合いの布帛が得られるポリエステル異収縮混纖糸を提供することにある。

【解決手段】 鞘糸が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸であり、芯糸が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であり、該芯糸と該鞘糸とが交絡してなる異収縮混纖糸であって、該芯糸と該鞘糸を構成するポリエステルを、いずれも特定のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルポリマーとする。

【選択図】 なし

特願 2003-067840

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

帝人株式会社